

JP00/04726

23.06.00

## 日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

10-01890

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 6月25日

REC'D 11 AUG 2000

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第179328号

WIPO PCT

出願人  
Applicant (s):

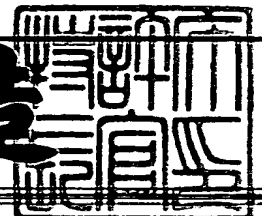
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058434

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 TKS-3906  
 【提出日】 平成11年 6月25日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 D01F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市田寺東 1 - 3 - 2 8

【氏名】 上田正博

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 2 - 6 3 光雲寮

【氏名】 牧原義博

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市下坂部 4 - 2 - 2 7

【氏名】 植田貴志

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 - 3 1 - 1 7 三青荘 1 1 0  
 4

【氏名】 松村邦彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セット性の改良された再生コラーゲン繊維及びその製造方法、並びにセット方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コラーゲンを単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維。

【請求項 2】 単官能エポキシ化合物が下記一般式 (I) で表される化合物である請求項 1 記載の再生コラーゲン繊維。

【化 1】



(式中 R は、 $\text{R}_1-$ 、 $\text{R}_2-\text{O}-$ 又は $\text{R}_2-\text{COO}-$ で表される置換基を示し、前記の置換基中の  $\text{R}_1$  は炭素数 2 以上の炭化水素基又は  $\text{CH}_2\text{C}1$  であり、 $\text{R}_2$  は炭素数 4 以上の炭化水素基を示す。)

【請求項 3】 前記式中の  $\text{R}_1$  は炭素数 2 以上 6 以下の炭化水素基又は  $\text{CH}_2\text{C}1$  であり、 $\text{R}_2$  は炭素数 4 以上 6 以下の炭化水素基である請求項 2 記載の再生コラーゲン繊維。

【請求項 4】 アルミニウム塩が次の式 (II)、(III) で表される塩基性塩化アルミニウム又は塩基性硫酸アルミニウムである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の再生コラーゲン繊維。

【化 2】



【化 3】



(式中 n は 0.5 ～ 2.5 を表す)

【請求項 5】コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、アルミニウム塩で処理し、酸化アルミニウムに換算して 2 ～ 20 重量%のアルミニウム塩を含有させることを特徴とする再生コラーゲン繊維の製造方法。

【請求項 6】請求項 1 記載の再生コラーゲン繊維を、20℃～160℃の湿熱処理及び 60℃～220℃の乾熱処理にて熱セットすることを特徴とする、再生コラーゲン繊維のセット方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セット性の改良された再生コラーゲン繊維に関する。さらに詳しくは、無着色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固に保持できる再生コラーゲン繊維に関する。このような再生コラーゲン繊維は、例えばカツラやヘアピースあるいはドールヘア等の頭飾製品へのカールセット付与、又は織布や不織布からなる繊維製品の形状付与（セット）等に好適に使用し得る。

【0002】

【従来の技術】

再生コラーゲン繊維を着色無く耐水化する方法としては特開平 4-50370 号公報、特開平 6-173161 号公報、特開平 4-308221 号公報に記載されているアルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩で処理する方法、特開平 4-352804 号公報に記載されているエポキシ化合物で処理する方法が提案されている。また、再生コラーゲンに形状を付与する方法としては、特開平 4-333660 号公報、特開平 9-250081 号公報に記載されている温水中もしくは 1 価又は 2 価の陽イオンの硫酸塩を含む水溶液で湿潤して加温処理する方

法が知られている。しかしながら、アルミニウム塩、ジルコニウム塩などの金属塩での処理により耐水化させた再生コラーゲン繊維に上記方法で形状を付与した場合、形状は付与できるものの形状を保持する力（セット性）が極めて弱くその後の水洗（シャンプー水洗を含む）、乾燥を繰り返すことによりたちまち付与した形状がとれてしまいカツラやヘアピースあるいはドールヘア等ヘア素材へと使用することが困難であった。また、特開平 4 - 3 5 2 8 0 4 号公報に記載されているエポキシ化合物のうち、特に好ましいとされている多価アルコールのグリシジルエーテルを用いた場合、糸が脆く硬くなり強度の低下が激しく、植毛やミシン掛けなどの頭飾製造工程上での問題が発生する傾向があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、無着色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できる再生コラーゲン繊維を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【発明を解決するための手段】

上記のような現状に鑑み、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理するという 2 つの処理法を組み合わせることで、コラーゲン本来の淡色色調を保持し、湿潤時の触感が良好な再生コラーゲン繊維を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

すなわち本発明の再生コラーゲン繊維は、コラーゲンを単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理してなる再生コラーゲン繊維であり、製造方法としては、コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、アルミニウム塩で処理し、酸化アルミニウムに換算して 2 ～ 2 0 重量%のアルミニウム塩を含有させることを特徴とする製造方法である。

【 0 0 0 6 】

また、本発明のセット方法は前記の再生コラーゲン繊維を、2 0 ℃ ～ 1 6 0 ℃ の湿熱処理及び 6 0 ℃ ～ 2 2 0 ℃ の乾熱処理にて熱セットすることを特徴とする

セット法である。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるコラーゲンの原料は、床皮の部分を用いるのが好ましい。床皮は、例えば牛などの動物を屠殺して得られるフレッシュな床皮や塩漬けした生皮より得られる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状に付着している肉質部分を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去したのちに用いられる。

【0008】

この不溶性コラーゲン繊維には、グリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの脂質、糖タンパク質、アルブミン等のコラーゲン以外のタンパク質など、不純物が存在している。これらの不純物は、繊維化するにあたって紡糸安定性、光沢や強伸度などの品質、臭気などに多大な影響を及ぼすため、例えば石灰漬けにして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐした後、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理等のような従来より一般に行われている皮革処理を施し、予めこれらの不純物を除去しておくことが好ましい。

【0009】

前記のような処理の施された不溶性コラーゲンは、架橋しているペプチド部を切断するために可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては、一般に採用されている公知のアルカリ可溶化法や酵素可溶化法等を適用することができる。

【0010】

前記のアルカリ可溶化法を適用する場合には、例えば塩酸などの酸で中和することが好ましい。尚、従来より知られているアルカリ可溶化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を用いても良い。

【0011】

前記の酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲンを得ることができるという利点を有するものであり、本発明において好適に採用しうる方法である。かかる酵素可溶化法としては、例えば特公昭43-25829号公報や特公昭43

-27513号公報等に記載された方法を採用することができる。さらに、本発明においては、前述のアルカリ可溶化法及び酵素可溶化法を併用しても良い。

【0012】

このように可溶化処理を施したコラーゲンにpHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施した場合には、品質などの優れた再生コラーゲンを得ることが可能なため、これらの処理を施すことが好ましい。

【0013】

得られた可溶化コラーゲンは、例えば1～15重量%、なかんずく2～10重量%程度の所定濃度の原液になるように塩酸、酢酸、乳酸などの酸でpH2～4.5に調整した酸性溶液を用いて溶解される。尚、得られたコラーゲン水溶液には必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、水不溶分である細かいゴミを除去するために濾過を行ってもよい。得られる可溶化コラーゲン水溶液には、さらに必要に応じて例えば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

【0014】

可溶化コラーゲン水溶液を、例えば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無機塩水溶液に浸漬することにより再生コラーゲン繊維が形成される。無機塩水溶液としては、例えば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性無機塩の水溶液が用いられ、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量%に調整される。無機塩水溶液のpHは、例えばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、通常pH2～13、好ましくはpH4～12となるように調整されることが好ましい。pHが2未満である場合及び13を越える場合、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維が得られにくくなる傾向がある。また、無機塩水溶液の温度は特に限定しないが、通常35℃以下であることが望ましい。温度が35℃より高い場合、可溶性コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。尚、温度の下限は特に限定はなく、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整されればよい。

## 【0015】

前記のようにして得られた可溶化コラーゲン水溶液には、さらに必要に応じて例えば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡糸性の改良、着色の防止、防腐などを目的として安定剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

## 【0016】

本発明においては、前記に述べた再生コラーゲン繊維を、単官能エポキシ化合物あるいはその溶液に浸漬することで処理する。本発明に用いられる単官能エポキシ化合物の具体例としては、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化オクテン、酸化スチレン、酸化メチルスチレン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、グリシドールなどのオレフィン酸化物類、グリシジルメチルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ジブromoフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、ポリエチレンオキシドグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類、蟻酸グリシジルエステル、酢酸グリシジルエステル、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、安息香酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類、グリシジルアミド類などが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。

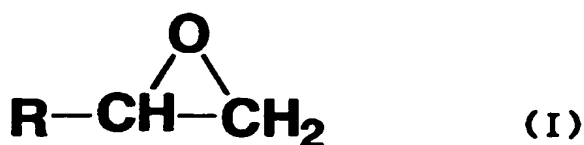
## 【0017】

また、本発明において、下記一般式（I）で表される単官能エポキシ化合物を用いて処理した場合、再生コラーゲン繊維の吸水率が低下して好ましい。

## 【0018】



【化 4】



(式中 R は、 $\text{R}_1-$ 、 $\text{R}_2-\text{O}-$ 又は $\text{R}_2-\text{COO}-$ で表される置換基を示し、前記の置換基中の  $\text{R}_1$  は炭素数 2 以上の炭化水素基又は  $\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{R}_2$  は炭素数 4 以上の炭化水素基を示す。)

上記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、酸化ブチレン、酸化イソブチレン、酸化スチレン、エピクロロヒドリン、ブチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

さらに、前記式中の  $\text{R}_1$  が炭素数 2 以上 6 以下の炭化水素基又は  $\text{CH}_2\text{Cl}$  である酸化ブチレン、エピクロロヒドリン等や、 $\text{R}_2$  が炭素数 4 以上 6 以下の炭化水素基であるブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等の単官能エポキシ化合物を用いた場合、反応性が高く、より短時間での処理が可能になることや、水中での処理が比較的容易になることなどから、特に好ましく用いられる。

【0020】

本発明で使用する単官能エポキシ化合物の量は、再生コラーゲン繊維中のアミノ基の量に対し 0.1～500 当量、好ましくは 0.5～100 当量、更に好ましくは 1～50 当量である。単官能エポキシ化合物の量が 0.1 当量未満の場合、再生コラーゲン繊維の水に対する不溶化効果が十分でなく、逆に単官能エポキシ化合物の量が 500 当量を超える場合、不溶化効果は満足しうるものの、工業的な取扱い性や環境面で好ましくない傾向にある。

【0021】

単官能エポキシ化合物はそのままあるいは各種溶剤に溶解して用いる。反応溶剤としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロパノールなど

のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系有機溶媒；DMF、DMSOなどの中性有機溶媒等が挙げられ、これらの混合溶媒を用いてもよい。反応溶剤として水を用いる場合、必要に応じて硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの無機塩の水溶液を用いてもよく、通常これらの無機塩の濃度は10～40重量%に調整される。また、水溶液のpHを、例えば、ホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、ホウ酸、酢酸、水酸化ナトリウムなどを配合することにより、調整してもよい。この場合、好ましいpHは6～13、さらに好ましくはpH8～12である。pHが6未満の場合は単官能エポキシ化合物のエポキシ基とコラーゲンのアミノ基との反応が遅くなり、水に対する不溶化が不十分となる。pHが13を越える場合も同様の傾向があるとともに、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維が得られにくい。また、かかるpHは時間とともに低下していく傾向にあるため、必要により緩衝剤を使用してもよい。

#### 【0022】

前記の単官能エポキシ化合物による再生コラーゲン繊維の処理温度は50℃以下である。処理温度が50℃を越える場合は、再生コラーゲン繊維が変性したり、得られる繊維の強度が低下し、安定的な糸の製造が困難になる。

#### 【0023】

また、触媒や反応助剤など、各種添加剤を共存させても良い。例えば、触媒としてはアミン類やイミダゾール類などが挙げられる。具体的には、アミン類としてはトリエチルジアミン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第3級アミン類；ピペラジン、モルフォリンなどの第2級アミン類；~~テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩~~などの第4級アンモニウム塩などが挙げられ、イミダゾール類としては2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル

イミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。さらに、反応助剤としては、サリチル酸又はサリチル酸金属塩；チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩類；テトラメチルチウラムジサルファイド；チオユリア等が挙げられる。

【0024】

さらに、本発明においては、必要により、再生コラーゲン繊維に水洗を施す。水洗には、紡糸時に含有された無機塩を除去できる利点がある。

【0025】

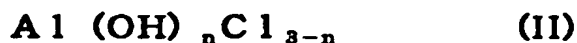
次いで、本発明においては、前記に述べた再生コラーゲン繊維をアルミニウム塩水溶液に浸漬して処理をおこなう。この処理により、湿潤時の再生コラーゲン繊維にコシが加わり、湿触感が改良される。処理終了後の繊維に含有されるアルミニウム塩が酸化アルミニウムに換算して2～20重量%となるように処理を行うことが好ましい。

【0026】

ここで用いるアルミニウム塩には特に制限はないが、コラーゲンとの反応性が高い塩基性のアルミニウム塩が好ましい。更に、次の式(II)、(III)で表される塩基性塩化アルミニウム又は塩基性硫酸アルミニウムがより好ましい。

【0027】

【化5】



【0028】

【化6】



[式中、nは0.5～2.5である]

具体的には、例えば硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、ミョウバン等が用

いられる。これらのアルミニウムは単独で又は2種以上混合して用いることができる。このアルミニウム塩水溶液のアルミニウム塩濃度としては、酸化アルミニウムに換算して0.3～5重量%であることが好ましい。このアルミニウム塩の濃度は、0.3重量%未満では再生コラーゲン繊維中のアルミニウム含量が少なく、湿触感が不良となり、また5重量%を越える場合には処理後の繊維が硬くなって風合いを損ねてしまう。

## 【0029】

このアルミニウム塩水溶液のpHは、例えば塩酸、硫酸、酢酸、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等を用いて通常2.5～5に調整する。このpHは、2.5未満ではコラーゲンの構造を壊して変性させる傾向があり、また5を越える場合にはアルミニウム塩の沈殿を生じるようになり、繊維に浸透しにくくなる。このpHは、最初は2.2～3.5に調整して十分にアルミニウム塩水溶液を再生コラーゲン繊維以内に浸透させ、その後に、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等を添加して3.5～5に調整して処理を完結させることが好ましいが、塩基性の高いアルミニウム塩を用いる場合には、2.5～5の最初のpH調整だけでもかまわない。また、このアルミニウム塩水溶液の液温は特に限定されないが、50℃以下が好ましい。この液温が50℃を越える場合には、再生コラーゲン繊維が変性する傾向がある。

## 【0030】

このアルミニウム塩水溶液に再生コラーゲン繊維を浸透する時間は、3時間以上、好ましくは6～25時間とする。この浸漬時間は、3時間未満ではアルミニウム塩の反応が進みにくく、再生コラーゲン繊維の耐水性が不十分となる。また、浸漬時間の上限には特に制限はないが、25時間以内でアルミニウム塩の反応は十分に進行し、耐水性も良好となる。

## 【0031】

尚、アルミニウム塩が再生コラーゲン繊維中に急激に吸収されて濃度むらを生じないようにするため、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩を適宜前記アルミニウム塩の水溶液に添加しても良い。さらに、アルミニウム塩の水中の安定性を良好にするため、蟻酸ナトリウムやクエン酸ナトリウム

等の有機塩を適宜前記アルミニウム塩の水溶液に添加しても良い。

【 0 0 3 2 】

このようにアルミニウム塩で処理された再生コラーゲン繊維は、次いで水洗、オイリング、乾燥を行う。乾燥は、好ましくは 1 0 0 ℃ 以下、さらに好ましくは 7 5 ℃ 以下で行う。

【 0 0 3 3 】

ここで、水洗を施すのは、塩による油剤の析出を防止したり、乾燥機内で乾燥時に再生コラーゲン繊維から塩が析出し、かかる塩によって再生コラーゲン繊維に切れが発生したり、生成した塩が乾燥機内で飛散し、乾燥機内の熱交換器に付着して伝熱係数が低下するのを防ぐためである。また、オイリングを施した場合には乾燥時における繊維の膠着防止や表面性の改善に効果がある。

【 0 0 3 4 】

本発明においては、次に再生コラーゲン繊維を 2 0 ℃ ～ 1 6 0 ℃ の湿熱処理及び 6 0 ℃ ～ 2 2 0 ℃ の乾熱処理にて熱セットすることにより、目的とするカールの付与や、その他の形状を強固にセットし保持することができる。ここで、湿熱処理とは、水分の存在下で行う熱処理をいい、所定の温度に調節されたミストをたとえばスプレーなどの手段により噴霧してもよく、また再生コラーゲン繊維を所定の温度に調節された水蒸気雰囲気中に放置したり、所定の温度に調節された水中に浸漬してもよい。例えば、1 0 0 ℃ を越える温度で処理する場合には、オートクレーブ内で水蒸気雰囲気下で行うのが好ましく、公知のあらゆる方法を制限なく用いることができる。

【 0 0 3 5 】

具体的には、あらかじめ再生コラーゲン繊維を所望の形状（スパイラル形状等）に固定し、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を 2 0 ～ 1 6 0 ℃ となるように調節して保持できるような処理が好ましい。繊維の温度は、繊維束の内部に熱電対を差し込み測定する。

【 0 0 3 6 】

尚、再生コラーゲン繊維を水分の存在下で処理する時の再生コラーゲン繊維の表面に存在させる水分量を決定することはきわめて困難であるが、該再生コラー

ゲン繊維が均一に処理されるようにするために、ほぼ均一にその表面に水分が存在するように調整することが好ましい。

#### 【0037】

また、この水分の存在下での処理は、再生コラーゲン繊維の温度があまりにも低い場合には、再生コラーゲン繊維に所望の形状を付与させるのが困難となり、またあまりにも高い場合には、該再生コラーゲン繊維が変質するおそれがあるため、通常20℃～160℃、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは70～110℃、最も好ましくは80～90℃の範囲で処理するのが良い。

#### 【0038】

湿熱処理の処理時間は、再生コラーゲン繊維を処理する雰囲気や処理温度などによって適宜調整することが必要であるが、通常5分間以上、好ましくは15分間以上で処理するのが良い。

#### 【0039】

次に乾熱処理とは、熱風対流式乾燥機の中に繊維束を入れたり、ドライヤーなどの熱風を当てることで加熱処理することを意味し、公知のあらゆる方法を制限なく用いることができる。具体的には、湿熱処理の後、形状を固定したまま60℃～220℃の雰囲気温度条件下で乾燥を行うのが好ましい。

この乾燥温度が60℃未満では、再生コラーゲン繊維に所望の形状を付与させるのが困難となり、逆に220℃を越えると、再生コラーゲン繊維が変質、着色するおそれがあるため、通常60℃～220℃、好ましくは90℃～160℃さらに好ましくは100～130℃、最も好ましくは、110～120℃で処理するのが良い。

上記乾熱処理の処理時間は、乾燥温度、乾燥する繊維量などにより、適宜調整することが必要であるが、通常は5分間～120分間、好ましくは10分間～60分間、さらに好ましくは15分～30分間で処理するのが良い。

#### 【0040】

かくして処理を施すことにより、再生コラーゲン繊維をセットし強固に形状が保持できる。

尚、前記再生コラーゲン繊維をあらかじめ所望の形状に固定する方法としては、

たとえば再生コラーゲン繊維をパイプや棒状物などに巻きつける方法、2点又はそれ以上の支点間に再生コラーゲン繊維を緊張して張る方法、板状物の間に再生コラーゲン繊維をはさむ方法などがあげられるが、目的とする形状が固定され、水分が再生コラーゲン繊維に十分に付与され、60℃以上の温度で乾燥できるのである、他の方法によってもよい。

【0041】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0042】

(A) 再生コラーゲン繊維の調製

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化した後、乳酸水溶液で溶解し、pH 3.5、コラーゲン濃度6重量%に調整した原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移送し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押し出した後、ギアポンプ定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通し、硫酸ナトリウム20重量%を含有してなる25℃の凝固浴（ホウ酸及び水酸化ナトリウムでpH 11に調整）へ紡出速度4m/分で吐出した。

【0043】

(B) 油剤処理

得られた繊維を水洗し、アミノ変性シリコーンのエマルジョン及びプルロニック型ポリエーテル系静電防止剤からなる油剤を満たした浴槽に浸漬して油剤を付着させる。

【0044】

(実施例1)

---

(A) に記載の方法にて再生コラーゲン繊維を得た。

次に、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール0.9重量%、サリチル酸0.09重量%、及び、硫酸ナトリウム13重量%を含有した水溶液に、コラーゲン中のアミノ基の量に対し42.6当量となるようにエピクロロヒ

---

ドリンを投入した後、得られた再生コラーゲン繊維を 25℃で 24 時間浸漬した。

1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム（日本精化（株）製 ベルコタン A C-P を使用。以下の実施例、比較例で同様の物を使用）10 重量%及び塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。次いで（B）に記載の方法にて油剤処理し、70℃に調整した熱風対流式乾燥機（タバイエスベック（株）製 PV-221 を使用。以下の実施例、比較例で同様の機種を使用）を用いて緊張下で乾燥させた。

【0045】

（実施例 2）

単官能エポキシ化合物をフェニルグリシジルエーテルに変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法にて実施した。

【0046】

（実施例 3）

塩基性塩化アルミニウム（実施例 1 と同様の物、以下同じ）を 5 重量%に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法にて実施した。

【0047】

（実施例 4）

塩基性塩化アルミニウムを 5 重量%に変更したこと以外は、実施例 2 と同様の方法にて実施した。

【0048】

（実施例 5）

（A）に記載の方法にて再生コラーゲン繊維を得た。

次に、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール 0.9 重量%、  
~~サリチル酸 0.09 重量%、及び、硫酸ナトリウム 1.3 重量%を含有した水溶液~~  
 に、コラーゲン中のアミノ基の量に対し 42.6 当量となるようにエピクロロヒ  
 ドリンを投入した後、得られた再生コラーゲン繊維を 25℃で 24 時間浸漬した



1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 5 重量%及び塩化ナトリウム 15 重量%さらに蟻酸ナトリウム 1 %を含有した水溶液に 4℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。次いで (B) に記載の方法にて油剤処理し、70℃に調整した熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0049】

(比較例 1)

(A) に記載の方法にて再生コラーゲン繊維を得た。

次に、塩基性塩化アルミニウム 10 重量%及び塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。次いで (B) に記載の方法にて油剤処理し、70℃の熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0050】

(比較例 2)

(A) に記載の方法にて再生コラーゲン繊維を得た。

次に、硫酸ナトリウム 15 重量%及びホルムアルデヒド 0.5 重量%を含む 25℃の水溶液 (ホウ酸及び水酸化ナトリウムで pH を 9 に調整) へ再生コラーゲン繊維を 15 分間浸漬して水に溶けなくなるように処理をおこなった。1 時間流水水洗後、塩基性塩化アルミニウム 10 重量%及び塩化ナトリウム 15 重量%を含有した水溶液に 25℃で 12 時間浸漬した。その後、得られた繊維を 2 時間流水水洗した。次いで (B) に記載の方法にて油剤処理し、70℃に調整した熱風対流式乾燥機を用いて緊張下で乾燥させた。

【0051】

上記により得られた再生コラーゲン繊維の繊維度、含有アルミニウム塩含有量の測定、再生コラーゲン繊維へのカール形状付与とカール特性値測定は以下の方法により調べた。

【0052】

(繊維度)

オートバイプロ式繊維度測定器 Denier Computer (登録商標) DC-77A (サーチ (株) 製) を用いて温度  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $65 \pm 2\%$  の雰囲気

気中で繊維度を測定した。

【0053】

(アルミニウム塩含有量)

再生コラーゲン繊維をデシケーターで乾燥させた後、この繊維 0.1 g を硝酸 5 ml と塩酸 15 ml を混ぜた液に入れて加熱・溶解させた。冷却後、この溶液を水で 50 倍に希釈し、希釈した水溶液中のアルミニウム含有量を日立製作所（株）製原子吸光測定装置（Z-5300 型）を用いて測定した。なお、この方法で測定されるアルミニウム含有量は、アルミニウム金属単独の含有量であり、酸化アルミニウムの含有量は、この値を 1.89 倍して算出した。

【0054】

(カール形状付与とカール特性値測定法)

カール形状付与とカール特性値測定を以下のように行った。

(1) よく開繊して 13 万デニールに調整した繊維束 (6.5 g / 45 cm) を 2 つ折りにして糸でくくって束ね、くくり目より試長 2.0 cm のところで繊維束を切り落として繊維長をそろえた。

(2) この繊維束を 4 分割して、それぞれ外径 12 mm のアルミ製パイプに巻き付け、繊維束がずれないようにしっかりと両端を輪ゴムで固定した。

(3) 巻き終わったロッドを 80℃ に調節した温水に 15 分間浸漬して繊維を湿潤させる。

(4) 次に、ロッドを温水中から引き上げ、120℃ に調整した熱風対流式乾燥機 (タバイエスパック (株) 製 PV-221) に 15 分間入れて乾燥させる。

(5) 次いで、上記熱風対流式乾燥機からロッドを取り出して約 15 分間室温で冷やした後、繊維束をロッドから外す。

(6) 繊維束をプレーンシャンプーとして 40℃ の温湯中 20 回振り洗いを行い、取り出してタオルで表面付着水を拭き取り、軽く振って脱水した。これをスパイラル状態で吊り下げ、無荷重でくくり目からカール先端迄の距離 ( $C_p$  cm)

、及び引っ張ってカールを伸ばした状態 ( $L_p$  cm) をそれぞれ測定した。次いでこれを 50℃ の熱風対流式乾燥機に入れて乾燥させた。

(7) 乾燥した繊維束は、シャンプー剤 ((株) 資生堂製 スーパーマイルドシ

シャンプー フローラルフルーティー) 0. 2 %に調整した 4 0 ℃の温水中で 2 0 回のコーミング操作を行いながらシャンプーした後、4 0 ℃の温湯流水下で軽く揉み洗い濯ぎを行って、上記 (6) と同様の脱水操作を済ませた後、未乾燥のままスパイラル状態で吊り下げ、無荷重でくくり目からカール先端迄の距離 ( $C_S$  cm)、及び引っ張ってカールを伸ばした状態 ( $L_S$  cm) をそれぞれ測定した後、再度 5 0 ℃の熱風対流式乾燥機に入れて乾燥させた。

(8) カールの耐シャンプー (繰り返しシャンプー回数によるカール形成率) は、上記 (7) の操作を繰り返して評価した。

(9) 評価のためのカール特性値は、次の式 (IV) (V) (VI) に従って算出した。

【0 0 5 5】

(プレーンシャンプー直後のカール形成率 ( $P_s$ ))

$$P_s = (20 - C_p) \times 100 / L_p \quad (\%) \quad (IV)$$

(シャンプー直後のカール形成率 ( $S_c$ ))

$$S_c = (20 - C_S) \times 100 / L_S \quad (\%) \quad (V)$$

(シャンプー直後のカール保持率 ( $S_s$ ))

$$S_s = (L_S - C_S) \times 100 / (L_S - C_p) \quad (\%) \quad (VI)$$

表 1 には代表値として、プレーンシャンプー後のカール形成率、シャンプー 5 回直後のカール形成率、シャンプー 5 回直後のカール保持率を記載した。

【0 0 5 6】

【表 1】

試料 No.	織 度	酸化アルミニウム 含有量 (%)	アレーンジヤング-後の カル形成率 (%)	ジヤング-5回直後の カル形成率 (%)	ジヤング-5回直後の カル保持率 (%)
実施例 1	67d	12.5%	28.2	20.5	70.0
2	78d	11.5%	23.1	15.9	65.0
3	61d	10.5%	28.2	19.5	66.0
4	75d	9.5%	22.6	15.4	64.1
5	65d	11.2%	28.3	19.7	67.1
比較例 1	63d	13.5%	17.9	5.1	16.7
2	64d	13.0%	23.1	5.1	12.5

表 1 の結果より、再生コラーゲン繊維を単官能エポキシ化合物及びアルミニウム塩で処理した場合には淡色かつ湿潤時の触感にすぐれ、さらには水分の存在下で再生コラーゲン繊維の温度を 20～160℃で保持した後に 60℃～220℃の温度で乾燥することにより任意の形状を強固に付与できる繊維が得られること

がわかる。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明の再生コラーゲン繊維は、無着色で湿潤時の触感が良好であり、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できることから、例えばカツラやヘアピースあるいはドールヘア等の頭飾製品へのカールセット付与、又は織布や不織布からなる繊維製品の形状付与（セット）等に好適に使用し得る優れたものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無着色で湿潤時の触感にすぐれ、しかも容易に所望の形状を付与でき、さらにはその形状を強固にセットし保持できる再生コラーゲン繊維を提供する。

【解決手段】 コラーゲンを単官能エポキシ化合物で処理した後、アルミニウム塩で処理し、酸化アルミニウムに換算して 2 ～ 2 0 重量%のアルミニウム塩を含有させることを特徴とする製造方法により得られ。前記の再生コラーゲン繊維を、2 0 ℃ ～ 1 6 0 ℃ の湿熱処理及び 6 0 ℃ ～ 2 2 0 ℃ の乾熱処理にて熱セットするセット法により達成される。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**